

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-123994

(43)Date of publication of application : 06.05.1994

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 13/08

(21)Application number : 05-209542

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 24.08.1993

(72)Inventor : TANIGAWA HIROHIDE  
UCHIYAMA MASAKI  
DOI SHINJI

(30)Priority

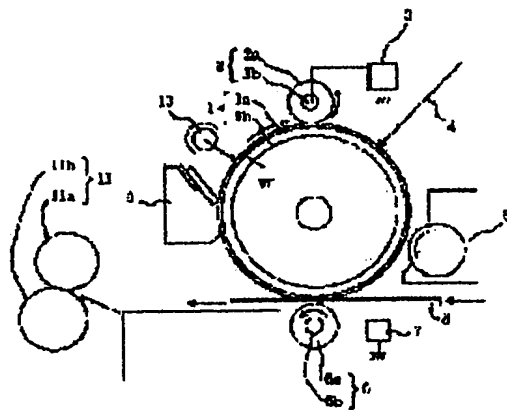
Priority number : 04247179    Priority date : 25.08.1992    Priority country : JP

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve fixing property and anti-offset property without decreasing antiblocking property and to obtain an image forming method excellent in durability without melt deposition of the toner by preparing a wax having a specified ratio of weight average mol.wt./number average mol.wt.

**CONSTITUTION:** The image forming method includes the following processes. A contact electrifying means is brought into contact with an electrostatic latent image carrier body 1 to electrify the electrostatic latent image carrier body 1 and to form an electrostatic latent image on the electrified carrier body 1. The electrostatic latent image is developed with a toner to form a toner image. A contact transfer means is brought into contact with the electrostatic latent image carrier body 1 through a recording material to transfer the toner image. The transferred toner image is fixed to the recording material by heating and fixing means. This toner contains at least a binder resin and wax. The wax is prepared to have  $\leq 1.5$  weight average mol.wt./number average mol.wt. ( $M_w/M_n$ ). It is preferable that  $M_w/M_n \leq 1.5$ , and more preferably  $\leq 1.45$ , measured by GPC.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-123994

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

G O 3 G 9/08  
9/087  
13/08

識別記号

片内整理番号

FI

### 技術表示箇所

G O 3 G 9/ 08

3 6 5

**3 2 1**

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 15 頁)

(21)出願番号

特願平5-209542

(22)出願日

平成5年(1993)8月24日

(31)優先権主張番号

特願平4-247179

(32) 優先日

平 4 (1992) 8 月 25 日

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 谷川 博英

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(72)発明者 内山 正喜

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(72)発明者 土井 信治

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2号キャノ  
ン株式会社内

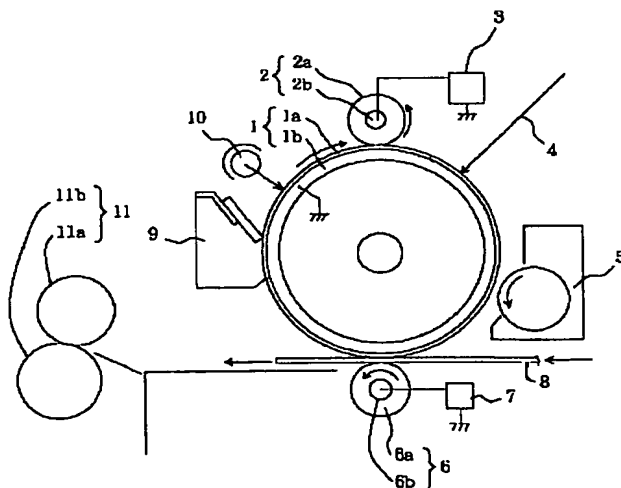
(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び画像形成方法

(57) 【要約】

【目的】 耐ブロッキング性を損なわずに、定着性、耐オフセット性を向上でき、画像濃度の高いかぶりのない画像が低消費量で得られる静電荷像現像用トナー及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【構成】 本発明は、少なくとも結着樹脂及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該ワックスは、 $1.5$ 以下の重量平均分子量／数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) を有していることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該ワックスは、

1.5以下の重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) を有していることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該ワックスは、分子量で分別することによって、重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) を1.5以下にしたワックスであることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該ワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークのオンセット温度が50℃以上にあることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該ワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の最大吸熱ピークのピークトップ温度が130℃以下にあることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 静電潜像担持体に接触帯電手段を当接させて、該静電潜像担持体を帯電し、帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成し、該静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成し、該静電潜像担持体に記録材を介して接触転写手段を当接させて該トナー像を記録材に転写し、該トナー像を加熱定着手段により該記録材に定着する画像形成方法において、該トナーは、少なくとも結着樹脂及びワックスを含有しており、該ワックスは、1.5以下の重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) を有していることを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 該ワックスは、分子量で分別することによって、重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) を1.5以下にしたワックスであることを特徴とする請求項5記載の画像形成方法。

【請求項7】 該ワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークのオンセット温度が50℃以上にあることを特徴とする請求項5又は6記載の画像形成方法。

【請求項8】 該ワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の最大吸熱ピークのピークトップ温度が130℃以下にあることを特徴とする請求項5又は6記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法に用いられる静電荷像現像用トナー及び画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載され

ている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものであり、そして感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】 近年このような複写装置は、単なる一般にいうオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンター或いは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】 そのため、より小型、より軽量そしてより高速、より高信頼性が厳しく追求されてきており、機械は種々な点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できればよりすぐれた機械が成り立たなくなっている。

【0005】 定着補助成分としてトナーにワックスを含有させることは知られている。例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報等の技術が開示されている。

【0006】 特開平3-50559号公報、特開平2-79860号公報、特開平1-109359号公報、特開昭62-14166号公報、特開昭61-273554号公報、特開昭61-94062号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭60-252361号公報、特開昭60-252360号公報及び特開昭60-217366号公報には、ワックス類を含有させる技術が開示されている。

【0007】 ワックス類は、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上や、低温時の定着性の向上のために用いられている。

【0008】 しかしながら、十分な低温定着性と耐ブロッキング性を満足させることは困難である。

【0009】 一方、電子写真技術を用いたプリンタや複写機において、感光体（静電荷像保持体）表面を一様に帯電する手段として或いは感光体表面上のトナー像を転写する手段として、コロナ放電器が一般に広く用いられてきたが、感光体表面に直接帯電部材を、直接或いは記録材を介して接触或いは押圧しながら外部から電圧を印加して直接帯電・転写する方法が研究開発され、実用化されつつある。

【0010】 例えば、特開昭63-149669号公報や特開平2-123385号公報が提案されている。これらは、接触帯電方法や接触転写方法に関するものであるが、静電荷像保持体に導電性弾性ローラーを当接し、該導電性ローラーに電圧を印加しながら該静電荷像保持体を一様に帯電し、次いで露光・現像工程によってトナ

一像を得た後、該静電荷像保持体に、電圧を印加した別の導電性弾性ローラーを押圧しながらその間に転写材を通過させ、該静電荷像保持体上のトナー画像を転写材に転写した後、定着工程を経て複写画像を得ている。

【0011】このような工程に於いては、トナーを帯電部材によって感光体上に押し付ける為、トナーが融着しやすく定着性を向上させるワックスを用いた場合などはその傾向が強まる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決した静電荷像現像用トナー及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0013】本発明の目的は、低温時の定着性、耐オフセット性に優れた静電荷像現像用トナー及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0014】本発明の目的は、耐ブロッキング性に優れた静電荷像現像用トナー及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0015】本発明の目的は、静電潜像担持体への融着が発生せず耐久性に優れた静電荷像現像用トナー及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、以下の構成によって前記目的を達成する。

【0017】本発明は、少なくとも結着樹脂及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該ワックスは、1.5以下の重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) を有していることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0018】さらに、本発明は、静電潜像担持体に接触帯電手段を当接させて、該静電潜像担持体を帯電し、帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成し、該静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成し、該静電潜像担持体に記録材を介して接触転写手段を当接させて該トナー像を記録材に転写し、該トナー像を加熱定着手段により該記録材に定着する画像形成方法において、該トナーは、少なくとも結着樹脂及びワックスを含有しており、該ワックスは、1.5以下の重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) を有していることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0019】本発明の構成に関し以下に詳細に説明する。

【0020】ワックス類は、耐オフセット性向上成分として用いられるが、その反面、耐ブロッキング性を悪化させたり、融着を発生しやすくなったりすることがある。ワックス類は、分子量分布を持った分子の集合体であり、その特性は、分子量に大きく依存する。一般に、ワックス類の効果は耐高温オフセットに加え、低分子量成分を多くすることで耐低温オフセットや低温定着に効果が上がる。

【0021】しかしながら、性能向上のためこの成分を増加させると更に低分子量の成分も入ってくるので、熱的に変化しやすくなるため、耐ブロッキング性が悪化したり、融着を発生したりしやすくなる。このため、従来のワックスを、低温定着性の向上、耐低温オフセット性の向上の観点から低分子量が多くなるように採用すると、更に低分子量の成分が増え、耐ブロッキング性、融着などが悪化していた。

【0022】したがって、好ましい分子量成分のみを分子量分布をシャープにすることで、低温定着性を向上させ、耐オフセットを向上させながら用いることができるように、耐ブロッキング性や、融着の悪化を防止することが可能となる。

【0023】よって本発明に用いるワックスは、GPCにより測定される分子量分布において、重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) 1.5以下、好ましくは1.45以下を有することにより前述の問題点を解決することができる。

【0024】該ワックスの  $M_w/M_n$  が1.5を超える場合には、現像性、画像形成装置内の耐融着性、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性の内いずれかの特性が充分ではなくなってしまうという問題点が生じてしまう。

【0025】さらに、本発明で用いるワックスは、数平均分子量 ( $M_n$ ) が好ましくは300~1500、より好ましくは400~1200、さらに好ましくは600~1000を有することが良く、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が好ましくは500~2250、より好ましくは600~2000、さらに好ましくは800~1800を有することが良い。

【0026】ワックスの数平均分子量 ( $M_n$ ) が300未満或いは重量平均分子量 ( $M_w$ ) が500未満の場合には、低分子量成分が多くなり、耐ブロッキング性が悪化したり、経時、保存、耐久及び昇湿の如き要因によって現像性が悪化したり、画像形成装置内に融着を生じたりする傾向にあり、数平均分子量 ( $M_n$ ) が1500を超える或いは重量平均分子量 ( $M_w$ ) が2250を超える場合には、耐低温オフセット性及び低温定着性が低下する傾向にある。

【0027】本発明においてワックスの分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により次の条件で測定される。

(GPC測定条件) 装置: GPC-150C (ウォーターズ社)

カラム: GMH-HT30cm2連 (東ソー社製)

温度: 135℃

溶媒: o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速: 1.0ml/min

試料: 0.15%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0028】前述の如き、ワックスが1.5以下の $M_w/M_n$ を有するように分子量分布をシャープにするためには、プレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法或いは融液晶析法を利用してワックスを分子量により分別することにより行うことができる。特に分子量分布をよりシャープに分別することが可能な超臨界ガス抽出方法（この方法は溶媒がガス態であるから溶媒の分離・回収が容易で目的に応じた分子量分別体

が得られる）や、真空蒸留と、それから得られる留出物を融液晶析及び結晶濾別する方法を用いて分別することによって行うことが好ましい。

【0029】すなわち、これらの方法によって低分子量を除去したもの、低分子量を抽出したもの、これらから低分子量を更に除去したものなどの任意の分子量領域のみのシャープな分子量分布を持つものが得られる。

【0030】超臨界ガス抽出方法とは、特開平4-89868号公報に記載されているように炭酸ガスを超臨界状態（高圧状態）にして原料ワックスを超臨界状態の $CO_2$ に抽出溶解させ、その抽出溶解されたワックスを含む $CO_2$ を減圧させて抽出溶解されたワックスを析出させる方法である。

【0031】例えば、耐圧抽出槽にワックスを投じ、130℃、300気圧の超臨界状態の $CO_2$ で抽出溶解させ、これを250気圧に減圧して別の耐圧分離槽に移すと、高融点部分のワックスが析出分離される。更に未分離のワックスを含んだ $CO_2$ を200気圧に減圧し、他の耐圧分離槽に移せば、次の高融点部分が分離される。これを繰り返すことにより、減圧操作回数に応じて原料ワックスは分子量に応じ分別される。

【0032】超臨界状態の $CO_2$ 圧力温度変化、特に圧力へのワックスの抽出溶解性が大きく、しかもワックスの分子量によってその依存性も大きく違っている。従って、分離操作の数（減圧圧力の違いの数）を増大するほど、または、減圧圧力の2点の圧力差を小さくするほど分別されたワックスの分子量分布は狭くなる。

【0033】更に、最初の抽出溶解の時に、全てのワックスを溶解させてもよいし、一部高融点ワックスを残す条件である、より低圧の条件をとってもよい。

【0034】更には、抽出溶解したワックス混合ガスを前記のように逐次減圧させる方法をとってもよいし、抽出槽で抽出条件を逐次変えて、分別ワックスを得る方法もある。

【0035】抽出ガスとしては、 $CO_2$ が好ましいがエタン、エチレン、プロパンなどの超臨界ガス等も採用され得る。更にこれらのガスに一部有機溶剤（トルエン

等）を加えることもできる。抽出温度は、室温～300℃までの範囲で行われるが、抽出効率からは、100～200℃が好ましい。抽出時の圧力は、その媒体（ガス）臨界状態になる圧力であればよいが $CO_2$ の場合は、抽出温度によっても違うが75～300気圧である。分離時の圧力は、抽出時の圧力以下の圧力を適宜選択すればよい。

【0036】真空蒸留と、それから得られる留出物を融液晶析及び結晶濾別する方法とを特開平4-145103号公報に記載されているように、原料ワックスより、より低分子量分を留出させ、この留出部を溶解させ、溶解物を降温させ、結晶を部分的に晶析させ、これを濾別する操作を順次続けることにより結晶物（すなわち、分別ワックス）を得る方法である。

【0037】蒸留による留出物は複数にすることが好ましい。すなわち、最初の蒸留留出により、低分子量のものを留出させ、次いで留出残液をそれより高温或いはそれより高減圧下で、より高分子量分を留出させ、必要に応じ、同様な処理を繰り返すことにより、順次高分子量側を留出させることができる。

【0038】この分子量の違った留出物から各々溶融晶析、結晶濾別を行って得られた結晶物は、一回の蒸留留出物からの溶融晶析濾別により得られる結晶物より、分子量分布の狭いワックスが得られる。このように原料ワックスよりの留出物を複数にすることが、分子量分布を狭くした分別ワックスを得るのに好ましい。

【0039】蒸留抽出操作は既存の装置、方法で行い得る。例えば、第1級の蒸留は5～8mmHg、260～290℃で、第2段は0.1～0.01mmHg、250～270℃で、第3段は0.01mmHg、290℃で、第4段は0.001mmHg、290℃で行う。このとき、第2～第4段の蒸留は薄膜蒸留装置などの使用が蒸留を効率的に行うのに好ましい。当然、この蒸留条件は得るべき、分別ワックスにより変更される。そして、蒸留留出物を所定温度で加熱し溶解させる。これを冷却していき、部分的に結晶を析出させ、結晶物と融液をフィルタにより濾別する。濾別された第1段階結晶物は、蒸留留出部のうち高分子量側のもの、すなわち高融点のものである。この混合物から濾別された結晶物は、分子量分布の狭いワックス分別物である。

【0040】一方、未結晶のフィルタを通過した融液は、更にその温度を低下させ、前回の結晶物より低分子量側、すなわちより低融点の第2段階の結晶が析出するから、これを濾別分離する。ここで未結晶化の融液は更に降温させ、同様に結晶析、濾別を行い、第3段階の結晶物が得られる。

【0041】このような融液晶析、結晶濾別の繰り返しにより、高分子量側すなわち高融点のものから、低分子量側すなわち低融点の分子量分布の異なったワックス分別物を複数個得られるものである。融液よりの晶析は、

温度を連続的に低下させていき、ある温度領域での析出結晶物を濾別する方法も採用し得る。

【0042】更に融液晶析を行うときの結晶の析出率は、融液晶析の繰り返し数、更には分別ワックスの分子量分布や融点に応じて違ってくる。例えば、蒸留留出分を一回の晶析濾別で等量の2分割にするならば結晶収率を50%にすればよい。

【0043】一般的にこの結晶収率は70%以下、好ましくは50%以下の方が得られる結晶物は分子量分布の狭い分別ワックスとなる。

【0044】溶融液の晶析は、一般的に考え得る方法でよい。すなわち、原料ワックスを容器中で加熱し溶融させ、これを所定温度まで冷却し、部分的に晶析すればよい。このとき、必ずしも完融させなく、一部未溶融物があってもよい。また冷却速度は、どのような速度でもよいが、好ましくは徐冷がよい。

【0045】結晶を析出させるとき、結晶化助剤、例えばタルクなどの無機物、高級脂肪酸の金属塩、原料ワックスより高融点のポリエチレンなどのポリマー等を添加してもよい。また攪拌を加えることもよい。

【0046】析出させた結晶物と融液の濾別も一般的なフィルタ濾過などでもよい。吸引或いは押えつけなどにより圧力を加えればより速やかに濾別される。

【0047】更に本発明で用いるワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークで、ピークのオンセット温度が50℃以上が好ましく、50～120℃の範囲内にあることが特に好ましく、更に好ましくは50～110℃である。更に、最大吸熱ピークのピークトップ温度が130℃以下であることが好ましく、70～130℃の範囲内にあることが特に好ましい。昇温時には、ワックスに熱を与えた時の変化を見ることができワックスの転移、融解に伴う吸熱ピークが観測される。ピークのオンセット温度が50～120℃の範囲内にあることにより特に好ましく現像性、耐ブロッキング性、低温定着性を満足することができる。ピークのオンセット温度が50℃未満の場合には、ワックスの変化温度が低過ぎ、耐ブロッキング性が劣ったり、昇温時の現像性に劣るトナーになり易くなる。120℃を超える場合には、ワックスの変化温度が高過ぎ、十分な定着性を得られにくくなる傾向にある。130℃以下に、好ましくは70～130℃の範囲内に、特に好ましくは85～120℃の範囲内に最大吸熱ピークが存在することにより、特に良好な定着性、耐オフセット性を満足できる。70℃未満に最大のピークのピーク温度が存在する場合には、ワックスの融解温度が低過ぎ十分な耐高温オフセット性が得られず、130℃を超える領域に最大ピークのピーク温度が存在する場合には、ワックスの融解温度が高過ぎ十分な耐低温オフセット性、低温定着性が得られにくくなる傾向にある。すなわちこの領域に最大ピークのピーク温度が存在する

ことで、耐オフセット性と定着性のバランスを取り易くなる。

【0048】更に、耐高温オフセット性を向上させるためには、吸熱ピークの終点のオンセット温度が80℃以上であることが好ましく、更には80～140℃が好ましく、更には90～130℃であり、100～130℃であることが特に好ましい。

【0049】更に、終点のオンセット温度とオンセット温度との差が70～5℃、好ましくは60～10℃、更に好ましくは50～10℃であることが良い。

【0050】このようにすることで、低温定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性、現像性などのバランスを取り易くなる。例えば、温度範囲がこれより広い範囲に及ぶ場合には、低温定着性、耐オフセット性が得られても耐ブロッキング性が劣るようなことが生じる。

【0051】本発明においてDSC測定では、ワックスの熱のやり取りを測定しその挙動を観測するので、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0052】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/minで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。各温度の定義は次のように定める。

【0053】・吸熱ピークのオンセット温度  
昇温時のDSC曲線の微分値が最初に極大となる点における曲線の接線とベースラインとの交点の温度。

【0054】・最大ピークのピークトップの温度  
ベースラインからの高さが最も高いピークのピークトップ温度。

【0055】・吸熱ピークの終点のオンセット温度  
昇温時曲線の微分値が最後に極小となる点における曲線の接線とベースラインとの交点の温度。

【0056】本発明に用いられるワックスは、次のようなワックスから得られるものである。パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタルワックス及びその誘導体、フィッシュヤートロブシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体が挙げられ、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0057】その他のワックスとしては、アルコール及びその誘導体、脂肪酸及びその誘導体、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ひまし油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、パトロラクタムも利用できる。前記誘導体には、ケン化物、塩、アルキレンオキサイド付加物、エステルが含まれる。

【0058】中でも好ましく用いられるワックスは、オレフィンを高圧下でラジカル重合或いはチーグラ触媒

を用いて重合した低分子量のポリオレフィン及びこの時の副生成物：高分子量のポリオレフィンを熱分解して得られる低分子量のポリオレフィン；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスから触媒を用いて得られる炭化水素の蒸留残分、或いはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素；から得られるワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていてもよい。或いは、直鎖状のアルコール、アルコール誘導体、脂肪酸、酸アミド、エステル或いは、モンタン系誘導体である。更に、脂肪酸の不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0059】特に好ましいものは、チーグラー触媒でエチレンの如きオレフィンを重合したものと及びこの時の副生成物、フィッシュヤトロブシュワックスの如き炭素数が数千、特に千ぐらいまでの炭化水素を母体とするものが良い。

【0060】更に、前述の方法によるワックスの分別後に分別したワックスを酸化したものや、ブロック共重合したもの、グラフト変性したものをを用いることも可能である。

【0061】ワックスのその他の物性としては、25℃における針入度が、10、0以下であることが好ましく、5、0以下であることが特に好ましい。更に、140℃における熔融粘度が200cP以下であることが好ましい。針入度は、JIS K-2207に準拠し測定される値であり、熔融粘度は、ブルックフィールド型粘度計を用いて測定される値である。

【0062】本発明のトナーにおいては、これらのワックスの含有量は、結着樹脂100重量部に対し、20重量部以内で用いられ、0、5～10重量部で用いるのが効果的である。更に、他のワックス類と併用しても構わない。

【0063】本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【0064】例えば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；更にはポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹

脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が使用できる。好ましい結着物質としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂が挙げられる。

【0065】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；の如きビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0066】スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていてもよく、混合樹脂でもかまわない。

【0067】結着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いることができる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンのジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

【0068】本発明の現像剤には荷電制御剤を現像剤粒子に配合（内添）、または現像剤粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定したものとすることが可能である。正荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリ



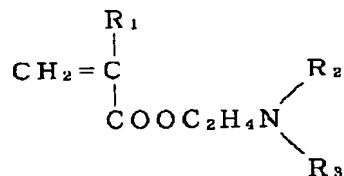
ブテン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシデン化物、フェロシデン化物が挙げられる) 高級脂肪酸の金属塩; ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドなどのジオルガノスズオキシド; ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類; これらの単独或いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン顔料の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0069】更に、下記一般式

【0070】

【外1】

【一般式】



【R<sub>1</sub>: H、CH<sub>3</sub>】

R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>: 置換または未置換のアルキル基(好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)で表されるモノマーの単重合体: 前述したスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合、これらの荷電制御剤は結着樹脂(の全部または一部)としての作用をも有する。

【0071】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質が挙げられる。

【0072】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類がある。

【0073】上述した荷電制御剤(結着樹脂としての作用を有さないもの)は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には、4 μm以下(更には3 μm以下)が好ましい。

【0074】現像剤に内添する際、このような荷電制御剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1~20重量部(更には0.2~10重量部)用いることが好ましい。

【0075】本発明のトナーに於ては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上の為、シリカ微粉末を添加することが好ましい。

【0076】本発明に用いられるシリカ微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m<sup>2</sup>/g以上(特に50~400m<sup>2</sup>/g)の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対してシリカ微粉末0.01~8重量部、好ましくは0.1~5重量部使用するのが良い。

【0077】本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性コントロールの目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、或いは種々の処理剤で併用して処理されていることも好ましい。

【0078】更に、トナーへの他の添加剤としては、例えばテフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリ弗化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。或いは酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末の如き研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。或いは例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末の如き流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、或いは例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化アンチモン粉末、酸化スズ粉末の如き導電性付与剤、また逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0079】さらに本発明のトナーは、二成分系現像剤として用いる場合には、キャリア粉と混合して用いられる。この場合には、トナーとキャリア粉との混合比はトナー濃度として好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは3~10重量%が良い。

【0080】本発明に使用しうるキャリアとしては、公知のものが使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ及びこれらの表面をフッ素系樹脂、ビニル系樹脂或いはシリコン系樹脂で処理したものが挙げられる。

【0081】さらに本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ磁性トナーを用いた一成分系現像剤としても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることもできる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの酸化鉄; 鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物が挙げられる。

【0082】これらの強磁性体は平均粒子が2 μm以下、好ましくは0.1~0.5 μm程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重

量部に対し、好ましくは約20~200重量部、特に好ましくは40~150重量部が良い。

【0083】更に、磁性材料は、10Kエルステッド印加での磁気特性が抗磁力比(Hc)20~300エルステッド、飽和磁比( $\sigma_s$ )50~200emu/g、残留磁比( $\sigma_r$ )2~20emu/gのものが好ましい。

【0084】本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。トナーの着色剤としては、例えば顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、バンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルーがある。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要充分な量が用いられ、好ましくは樹脂100重量部に対し0.1~20重量部、より好ましくは0.2~10重量部の添加量が良い。

【0085】更に、同様の目的で、更に染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、これらは好ましくは樹脂100重量部に対し、0.1~20重量部、より好ましくは0.3~10重量部の添加量が良い。

【0086】本発明に係る静電荷像現像用トナーを作製するには結着樹脂及びワックス、金属塩ないしは金属錯体、着色剤としての顔料又は染料、磁性体、更に必要に応じて他のトナー構成成分である荷電制御剤、その他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熟練機を用いて熔融混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級を行って本発明に係るトナーを得ることができる。

【0087】更に必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、本発明に係る静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0088】次に本発明の接触帯電手段及び接触転写手段を有する画像形成方法の一例について、図1の概略構成図を基に説明する。

【0089】1は回転ドラム型の静電潜像担持体(以下、感光体と記す)であり、該感光体1はアルミニウムの如き導電性基層1bと、その外面に形成した光導電層1aとを基本構成層とするものであり、図面上時計方向に所定の周速度(プロセススピード)で回転される。

【0090】2は接触帯電手段としての帯電ローラーであり、中心の芯金2bとその外周を形成した導電性弾性層とを基本構成とするものである。帯電ローラー2は、感光体1面に押圧力をもって圧接され、感光体1の回転に伴い従動回転する。3は帯電ローラー2に電圧を印加するための帯電バイアス電源であり、帯電ローラー2にバイアスが印加されることで感光体1の表面が所定の極性・電位に帯電される。次いで画像露光4によって静電

潜像が形成され、トナーを保有する現像手段5によりトナー画像として順次可視化されていく。

【0091】6は接触転写手段としての転写ローラーであり、中心の芯金6bとその外周を形成した導電性弾性層6aとを基本構成とするものである。転写ローラー6は、感光体1面に少なくとも転写時に記録材8を介して押圧力をもって圧接され、感光体1の周速度と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。記録材8は感光体1と転写ローラー6との間に搬送されると同時に、転写ローラー6にトナーのトリボ電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス電源7から印加することによって感光体1上のトナー画像が記録材8の表面側に転写される。

【0092】次いで記録材8は、ハロゲンヒータを内蔵させた加熱ローラー11aとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラー11bとを基本構成とする定着器11へ搬送され、11aと11b間を通過することによってトナー像が定着される。トナー画像転写後の感光体1面では転写残りトナーの如き付着汚染物質を、感光体1にカウンター方向に圧接した弾性クリーニングブレードを具備したクリーニング装置で洗浄面化され、更に除電露光装置10により除電されて、繰り返して作像される。さらに、フィルムを介してヒーターにより定着する方法を用いてもよい。

【0093】この様な接触帯電手段或は接触転写手段を有する画像形成装置では、コロナ帯電或はコロナ転写と比べて、比較的低電圧のバイアスで感光体の均一な帯電と十分な転写が可能となるため、放電器自体の小型化やオゾンの如きコロナ放電生成物の抑制の点で優れている。

【0094】この他の接触帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある反面、一般的には部材が直接感光体に接触するがゆえにトナー融着という弊害が生じやすいが、本発明のトナーを用いればそのような問題点が生じないため好ましい。本発明は、適用される接触帯電手段がどんな方法で、どんな作用効果を有するかといったことを限定するものではなく、部材を直接感光体に接触させて帯電させる方法であればすべて本発明に適用可能である。

【0095】帯電ローラーを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が5~500g/cmで、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧=0.5~5kVpp、交流周波数=50~5kHz、直流電圧=±0.2~±1.5kVであり、直流電圧を用いた時には、直流電圧=±0.2~±5kVである。

【0096】帯電ローラー及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、

PVDF (ポリフッ化ビニリデン)、PVDC (ポリ塩化ビニリデン) などが適用可能である。

【0097】本発明に適用可能な転写用回転体の材質としては、帯電ローラーと同様のものを用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、ローラーの当接圧が5～500 g/cmで、直流電圧が±0.2～±10 kVである。

【0098】

【実施例】以下具体的実施例によって、本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

【0099】本発明に用いられるワックスの分子量を、表1に各特性を表2に記す。

【0100】表中のワックス名の-1が元のワックスであり、-2、-3及び-4が分別後のワックスである。Cは、チーグラー触媒によりエチレンを主成分としてポリエチレンを重合する時の副生成物である低分子量ポリエチレンである。

【0101】A-2、A-3、B-2、C-3、D-2、F-2、G-2は、超臨界ガス抽出方法によって分別したワックスであり、B-3、C-2、E-2は真空蒸留とそれから得られる留出物を融液晶析及び結晶濾別する方法によって分別したワックスであり、B-4は再結晶方法により分別したワックスである。

【0102】(ワックスA-2、A-3、B-2、C-

3、D-2、F-2及びG-2の調製) 超臨界ガス抽出方法を用いて、耐圧抽出槽にワックスA-1を投入し、130℃、300気圧の超臨界状態のCO<sub>2</sub>で抽出溶解させ、これを200気圧に減圧して別の耐圧分離槽に移して高融点部分のワックスを析出分離し、表1及び2で示す物性を有するワックスA-2を得た。更に、このワックス原料、析出気圧及び分割回数を適宜変更して表1及び表2で示す特性を有するワックスA-3、B-2、C-3、D-2、F-2及びG-2をそれぞれ得た。

【0103】(ワックスB-3、C-2及びE-2の調製) ワックスB-1を用いて第1段の蒸留を3 mmHg、180～300℃で行い、第2段の蒸留を0.2 mmHg、250℃で行い、第3段の蒸留を0.02 mmHg、280℃で行い、第4段の蒸留を0.01 mmHg、280℃で行った後、その留出物を融液晶析及び結晶濾別して表1及び2で示す物性を有するワックスB-3を得た。更に、このワックス原料、蒸留圧力、蒸留温度及び蒸留回数を適宜変更して表1及び2で示す物性を有するワックスC-2及びE-2をそれぞれ得た。

【0104】(ワックスB-4の調製) ワックスB-1を、再結晶方法によって表1及び表2で示す物性値を有するワックスB-4を得た。

【0105】

【表1】

表 1  
ワックスの分子量

ワックス	数平均分子量	重量平均分子量	Mw/Mn	ワックス種
A-1	537	907	1.69	合成炭化水素
A-2	796	1090	1.37	合成炭化水素
A-3	952	1380	1.45	合成炭化水素
B-1	551	1714	3.11	ポリオレフィン系
B-2	1370	2014	1.47	ポリオレフィン系
B-3	695	959	1.38	ポリオレフィン系
B-4	816	1412	1.73	ポリオレフィン系
C-2	583	688	1.18	重合副生成物
C-3	992	1260	1.27	重合副生成物
D-1	440	866	1.97	アルコール系
D-2	797	996	1.25	アルコール系
E-1	591	1074	1.82	モンタン系
E-2	794	1120	1.41	モンタン系
F-2	860	1024	1.19	アルコールエチレンオキサイド 付加物
G-2	715	973	1.36	カルボン酸系

【0106】

【表2】

表 2  
ワックスの物性

	オンセット 温度 (°C)	終点オン セットと の温度差	ピーク トップ 温 度 (°C)	ワ   ッ   ク   ス   種
ワックスA-1	63	48	80	合成炭化水素
ワックスA-2	91	24	105	合成炭化水素
ワックスA-3	95	21	114	合成炭化水素
ワックスB-1	40	87	102	ポリオレフィン系
ワックスB-2	85	35	116	ポリオレフィン系
ワックスB-3	72	40	102	ポリオレフィン系
ワックスB-4	61	66	106	ポリオレフィン系
ワックスC-2	67	34	91	重合副生成物
ワックスC-3	101	16	111	重合副生成物
ワックスD-1	63	44	98	アルコール系
ワックスD-2	75	31	100	アルコール系
ワックスE-1	35	53	81	モンタン系
ワックスE-2	68	20	88	モンタン系
ワックスF-2	84	28	108	アルコールエチレンオキサイド付加物
ワックスG-2	100	12	109	カルボン酸系

#### 【0107】実施例1

- ・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部
- ・磁性酸化鉄 80重量部
- ・ニグロシン 2重量部
- ・ワックス (A-2) 4重量部

【0108】上記材料を予備混合した後、130°Cに設定した、2軸混練押し出し機によって熔融混練を行った。混練物を冷却後、粗粉碎し、ジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎し、更に風力分級機を用いて分級し、重量平均粒径8 $\mu$ mのトナー粒子を得た。これら上記のトナー粒子100重量部に対し正帯電疎水性コロイダルシリカ0.6重量部を外添してトナーを得、これを一成分系現像剤とした。

【0109】市販の電子写真複写機NP-6030 (キヤノン社製、接触帯電手段及び接触転写手段を使用)を用いて種々の評価を行った。その結果を表3に記す。

【0110】(定着性試験)ファーストコピー試験で、定着性を評価した。定着性の評価は画像をシルボン紙で、往復10回、約100g荷重でこすり、画像のはがれを反射濃度の低下率 (%) で評価した。

【0111】(オフセット試験) B5の転写紙を200部

枚連続で取った後すぐにA3の転写紙でコピーし、端部昇温による高温オフセットを画像汚染が発生するかで評価した。

【0112】(耐久性試験) A4縦送りで10000枚の耐久試験を行い、画像濃度、かぶり、融着を評価した。ここで利用率とは、消費されたトナーの内、画像上に転写されるトナーの割合で、次の式より求められる。この数値が大きい時は、トナーが効果的に使用されており、廃トナーが少なく、少ないトナー消費量で、画像濃度の高い複写物が得られるということである。

$$\left\{ \frac{(\text{消費されたトナー量} - \text{クリーナ中の廃トナー量})}{(\text{消費されたトナー量})} \right\} \times 100$$

(ブロッキング試験) 約20gの現像剤を100ccポリコップに入れ、50°Cで3日放置した後、目視で評価した。

優：凝集物は見られない

良：凝集物が見られるが容易に崩れる

可：凝集物が見られるが振れば崩れる

不可：凝集物をつかむ事ができ容易に崩れない

#### 実施例2

- ・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

- ・磁性酸化鉄 80重量部
- ・ニグロシン 2重量部
- ・ワックス(A-3) 4重量部

【0113】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表3に示す。

#### 【0114】実施例3

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

- ・磁性酸化鉄 80重量部
- ・ニグロシン 2重量部
- ・ワックス(B-2) 4重量部

【0115】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表3に示す。

#### 【0116】実施例4

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

- ・磁性酸化鉄 80重量部
- ・ニグロシン 2重量部
- ・ワックス(B-3) 4重量部

【0117】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表3に示す。

#### 【0118】実施例5

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

- ・磁性酸化鉄 80重量部
- ・ニグロシン 2重量部
- ・ワックス(C-2) 4重量部

【0119】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表3に示す。

#### 【0120】実施例6

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

- ・磁性酸化鉄 80重量部
- ・ニグロシン 2重量部
- ・ワックス(C-3) 4重量部

【0121】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表3に示す。

#### 【0122】実施例7

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

- ・磁性酸化鉄 80重量部
- ・ニグロシン 2重量部
- ・ワックス(D-2) 4重量部

【0123】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表

3に示す。

#### 【0124】実施例8

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

- ・磁性酸化鉄 80重量部
- ・ニグロシン 2重量部
- ・ワックス(E-2) 4重量部

【0125】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表3に示す。

#### 【0126】実施例9

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

- ・磁性酸化鉄 80重量部
- ・ニグロシン 2重量部
- ・ワックス(F-2) 4重量部

【0127】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表3に示す。

#### 【0128】実施例10

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

- ・磁性酸化鉄 80重量部
- ・ニグロシン 2重量部
- ・ワックス(G-2) 4重量部

【0129】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表3に示す。

#### 【0130】比較例1

30 ・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

- ・磁性酸化鉄 80重量部
- ・ニグロシン 2重量部
- ・ワックス(A-1) 4重量部

【0131】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表3に示す。

#### 【0132】比較例2

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

- ・磁性酸化鉄 80重量部
- ・ニグロシン 2重量部
- ・ワックス(B-1) 4重量部

【0133】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表3に示す。

#### 【0134】比較例3

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

- ・磁性酸化鉄 80重量部

・ニグロシン 2重量部

・ワックス (D-1) 4重量部

【0135】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表3に示す。

【0136】比較例4

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

・磁性酸化鉄 80重量部

・ニグロシン 2重量部

・ワックス (E-1) 4重量部

【0137】上記材料を用い、実施例1と同様にして、

一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表\*

\*3に示す。

【0138】比較例5

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 100重量部

・磁性酸化鉄 80重量部

・ニグロシン 2重量部

・ワックス (B-4) 4重量部

【0139】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤を調製し、評価を行った。その結果を表

10 3に示す。

【0140】

【表3】

表 3  
画像評価一覧

	耐久性					定着性	画像オフ セット性	耐ブロッ キング性
	Dmax		カブリ	融 着	利用率			
	スタート	10000枚						
実施例 1	1.42	1.42	◎	未発生	88 %	4 %	未発生	◎
実施例 2	1.42	1.41	◎	未発生	88 %	5 %	未発生	◎
実施例 3	1.38	1.39	◎	未発生	87 %	12 %	未発生	◎
実施例 4	1.38	1.38	○	未発生	87 %	8 %	未発生	◎
実施例 5	1.36	1.35	◎	未発生	86 %	6 %	未発生	○
実施例 6	1.38	1.40	◎	未発生	87 %	7 %	未発生	◎
実施例 7	1.34	1.33	◎	未発生	86 %	9 %	未発生	◎
実施例 8	1.33	1.33	○	未発生	86 %	8 %	未発生	○
実施例 9	1.35	1.37	◎	未発生	87 %	7 %	未発生	◎
実施例10	1.34	1.35	◎	未発生	86 %	6 %	未発生	◎
比較例 1	1.37	1.38	○	わずかに 発 生	85 %	5 %	未発生	○
比較例 2	1.35	1.30	○	わずかに 発 生	84 %	8 %	未発生	△
比較例 3	1.30	1.26	△	発 生	82 %	8 %	未発生	△
比較例 4	1.30	1.23	△	発 生	81 %	7 %	発 生	×
比較例 5	1.37	1.38	△	未発生	85 %	10 %	未発生	○

【0141】実施例11

実施例1で用いた一成分系現像剤を用いて市販の電子写真複写機NP-4080（キヤノン社製、コロナ帯電手段及びコロナ転写手段使用）によって種々の評価を行った。その結果を表4に記す。

【0142】（定着性試験）ファーストコピー試験で、定着性を評価した。定着性の評価は画像をシルボン紙で、往復10回、約100g荷重でこすり、画像のはがれを反射濃度の低下率（%）で評価した。

【0143】（オフセット試験）B5の転写紙を200枚連続で取った後すぐにA3の転写紙でコピーし、端部昇温による高温オフセットを画像汚染が発生するかで評価した。

【0144】（耐久性試験）10000枚の耐久試験を行い、画像濃度、かぶり、融着、利用率を評価した。

【0145】実施例12-20

実施例2-10で用いた一成分系現像剤を用いて実施例10と同様にして評価を行った。その結果を表4に示

す。

【表4】

【0146】

表 4  
画像評価一覧

	耐久性					定着性	画像オフ セット性	耐ブロッ キング性
	Dmax		カブリ	融 着	利用率			
	スタート	10000枚						
実施例11	1.40	1.40	◎	未発生	86 %	3 %	未発生	◎
実施例12	1.39	1.40	◎	未発生	86 %	4 %	未発生	◎
実施例13	1.36	1.36	◎	未発生	85 %	11 %	未発生	◎
実施例14	1.35	1.36	◎	未発生	85 %	6 %	未発生	◎
実施例15	1.34	1.33	◎	未発生	86 %	5 %	未発生	○
実施例16	1.35	1.36	◎	未発生	87 %	6 %	未発生	◎
実施例17	1.33	1.32	◎	未発生	85 %	7 %	未発生	◎
実施例18	1.32	1.31	◎	未発生	85 %	6 %	未発生	○
実施例19	1.34	1.36	◎	未発生	85 %	8 %	未発生	◎
実施例20	1.35	1.35	◎	未発生	85 %	7 %	未発生	◎

【0147】

【発明の効果】前述の如く、本発明のトナーは、1.5以下のMw/Mnを有する分子量分布の非常にシャープなワックスを用いているため、耐ブロッキング性を損なわずに、定着性、耐オフセット性を向上させることができ、融着が発生せず耐久性に優れた画像形成方法が得られる。更に、転写性に優れ、利用率の良いトナーとすることができ、画像濃度の高いかぶりのない画像が低消費量で得られる。

【図面の簡単な説明】

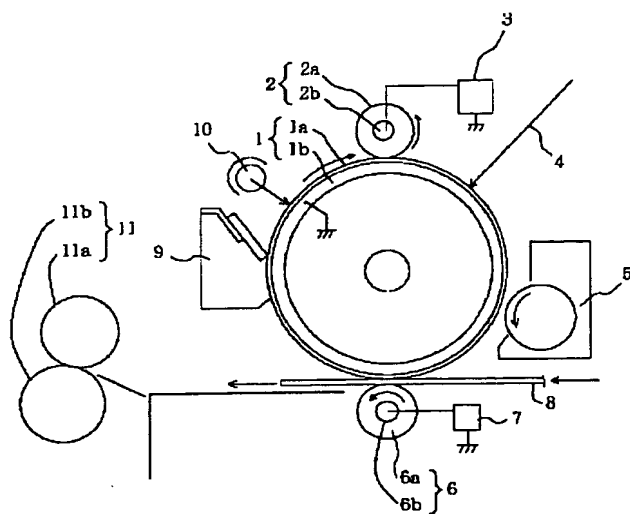
【図1】本発明に係る接触帯電手段及び接触転写手段を画像形成方法を説明するための概略構成図を示す。

【符号の説明】

- 1 静電荷像保持体（感光体）
- 2 帯電ローラー
- 3 帯電バイアス印加電源
- 4 画像露光
- 5 現像手段
- 6 転写ローラー
- 7 転写バイアス印加電源
- 8 転写材
- 9 クリーニング手段
- 10 除電露光
- 11 定着手段



【図1】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成13年1月12日(2001. 1. 12)

【公開番号】特開平6-123994

【公開日】平成6年5月6日(1994. 5. 6)

【年通号数】公開特許公報6-1240

【出願番号】特願平5-209542

【国際特許分類第7版】

G03G 9/08

9/087

13/08

【F I】

G03G 9/08 365

321

【手続補正書】

【提出日】平成11年11月26日(1999. 11. 26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該ワックスは、  
1. 5以下の重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ )を有していることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該ワックスは、分子量で分別することによって、重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ )を1. 5以下にしたワックスであることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該ワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークのオンセット温度が50℃以上にあることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該ワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の最大吸熱ピークのピークトップ温度が130℃以下にあることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 該ワックスは、300～1500の数平均分子量( $M_n$ )及び1. 45以下の重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ )を有していることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 該ワックスは、一酸化炭素及び水素からなる合成ガス合成される合成炭化水素、或いはそれらの水素添加して得られる合成炭化水素であり、且つ300～1500の数平均分子量( $M_n$ )及び1. 45以下の

重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ )を有していることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 静電潜像担持体に接触帯電手段を当接させて、該静電潜像担持体を帯電し、帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成し、該静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成し、該静電潜像担持体に記録材を介して接触転写手段を当接させて該トナー像を記録材に転写し、該トナー像を加熱定着手段により該記録材に定着する画像形成方法において、

該トナーは、少なくとも結着樹脂及びワックスを含有しており、該ワックスは、1. 5以下の重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ )を有していることを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 該ワックスは、分子量で分別することによって、重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ )を1. 5以下にしたワックスであることを特徴とする請求項7記載の画像形成方法。

【請求項9】 該ワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークのオンセット温度が50℃以上にあることを特徴とする請求項7又は8記載の画像形成方法。

【請求項10】 該ワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の最大吸熱ピークのピークトップ温度が130℃以下にあることを特徴とする請求項7又は8記載の画像形成方法。

【請求項11】 該ワックスは、300～1500の数平均分子量( $M_n$ )及び1. 45以下の重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ )を有していることを特徴とする請求項7記載の画像形成方法。

【請求項12】 該ワックスは、一酸化炭素及び水素からなる合成ガス合成される合成炭化水素、或いはそれらの水素添加して得られる合成炭化水素であり、且つ30

0～1500の数平均分子量( $M_n$ )及び1.45以下の重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ )を有していることを特徴とする請求項7記載の画像形成方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】中でも好ましく用いられるワックスは、オレフィンを高圧下でラジカル重合或いはチーグラ触媒

を用いて重合した低分子量のポリオレフィン及びこの時の副生成物：高分子量のポリオレフィンを熱分解して得られる低分子量のポリオレフィン；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスから触媒を用いて得られる合成炭化水素の蒸留残分、或いはこれらに水素添加して得られる合成炭化水素；から得られるワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていてもよい。或いは、直鎖状のアルコール、アルコール誘導体、脂肪酸、酸アミド、エステル或いは、モンタン系誘導体である。更に、脂肪酸の不純物を予め除去してあるものも好ましい。